

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-146337

(43)Date of publication of application : 20.05.2004

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01B 1/06  
H01M 8/10  
H01M 8/12

(21)Application number : 2003-072994

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 18.03.2003

(72)Inventor : ITO NAOKI

IIJIMA MASAHIKO

AOYAMA SATOSHI

IGUCHI SATORU

NUMATA KOICHI

(30)Priority

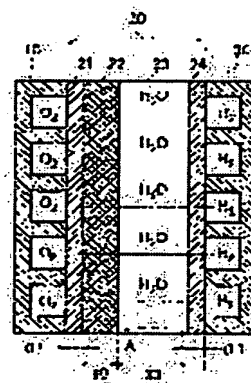
Priority number : 2002248054 Priority date : 28.08.2002 Priority country : JP

## (54) FUEL CELL OPERABLE IN MODERATE TEMPERATURE RANGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell which can operate in a moderate temperature range, by raising the operating temperature in a solid polymer membrane fuel cell and lowering the operating temperature of a solid oxide type fuel cell.

SOLUTION: Dense layers of hydrogen permeable metal 21, 22 and 24 are provided on both sides of polymer electrolyte layer 20 in the solid polymer membrane fuel cell. Thus, the break off of the moisture of the electrolyte layer 20 is suppressed, and the operating temperature can be raised; while in the solid oxide type fuel cell, the dense membrane of hydrogen permeable metal is made the base material and the electrolyte layer is formed thereon. In this way, the electrolyte layer can be made sufficiently thin, and the operating temperature can be lowered.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is an electrolyte membrane for fuel cells,  
The water electrolyte layer containing moisture,  
The electrolyte membrane which has the precise film of the hydrogen permeability ingredient formed in both sides of this electrolyte layer.

[Claim 2]

It is an electrolyte membrane according to claim 1,  
Said water electrolyte layer is an electrolyte membrane which is a solid-state poly membrane.

[Claim 3]

It is an electrolyte membrane according to claim 1,  
The precise film arranged at the oxygen pole side of said fuel cell is an electrolyte membrane formed with either of the alloys including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts.

[Claim 4]

claims 1-3 -- either -- the electrolyte membrane of a publication -- it is  
The precise film arranged at the hydrogen pole side of said fuel cell is an electrolyte membrane formed with palladium or a palladium alloy.

[Claim 5]

It is an electrolyte membrane according to claim 1,  
The precise film of said hydrogen permeability ingredient consists of two-layer hydrogen [ at least ] demarcation membrane layers which consist of a dissimilar metal,  
It had the metal diffusion control layer of the contact interface of this dissimilar metal which controls diffusion of these dissimilar metals in part at least.  
Electrolyte membrane.

[Claim 6]

It is an electrolyte membrane according to claim 5,  
Said metal diffusion control layer is a proton conductor, a mixed conductor, an insulator, the ceramics, and an electrolyte membrane containing at least one of the metals of non-conductivity [ proton ].

[Claim 7]

It is a fuel cell,

claims 1-6 -- either -- the electrolyte membrane of a publication,

The oxidation gas supply section which supplies oxidation gas to the oxygen pole arranged in one field of this electrolyte membrane, and this oxygen pole,

the hydrogen pole arranged in the field of another side of this electrolyte membrane, and

this hydrogen pole -- hydrogen -- a fuel cell equipped with the fuel gas feed zone which supplies rich fuel gas.

[Claim 8]

It is an electrolyte membrane for fuel cells,

The base material formed with the precise hydrogen permeability ingredient,

An electrolyte membrane equipped with the electrolyte layer of the minerals formed by one [ at least ] field on this base material.

[Claim 9]

It is an electrolyte membrane according to claim 8,

An electrolyte membrane equipped with the coat of the hydrogen permeability ingredient which covers the field of the side which does not touch said base material among the fields of said electrolyte layer.

[Claim 10]

It is an electrolyte membrane according to claim 9,

Said base material and said coat are an electrolyte membrane formed with a metallic material of a different kind.

[Claim 11]

It is an electrolyte membrane according to claim 8,

The base material of said hydrogen permeability ingredient consists of two-layer hydrogen [ at least ] demarcation membrane layers which consist of a dissimilar metal,

It had the metal diffusion control layer of the contact interface of this dissimilar metal which controls diffusion of these dissimilar metals in part at least.

Electrolyte membrane.

[Claim 12]

It is an electrolyte membrane according to claim 11,

Said metal diffusion control layer is a proton conductor, a mixed conductor, an insulator, the ceramics, and an electrolyte membrane containing at least one of the metals of non-conductivity [ proton ].

[Claim 13]

claims 8-12 -- either -- the electrolyte membrane of a publication -- it is

Said base material is an electrolyte membrane formed with either of the alloys including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts.

[Claim 14]

It is an electrolyte membrane according to claim 13,

Said electrolyte layer is formed by the solid acid ghost,

A part of interface [ at least ] of said base material and said electrolyte layer was equipped

with the reaction control layer which controls the reaction of the oxygen atom in said electrolyte layer, and said base material.

Electrolyte membrane.

[Claim 15]

It is an electrolyte membrane according to claim 14,

Said reaction control layer is an electrolyte membrane containing at least one of a proton conductor, a mixed conductor, and insulators.

[Claim 16]

It is an electrolyte membrane according to claim 8,

The electrolyte of said electrolyte layer is a specified quantity \*\*\*\* multiple oxide about oxygen while including the 1st site which uses alkali metals as a principal component by the fixed ratio to the 2nd site which uses other elements as a principal component, Said multiple oxide is a multiple oxide with which the mole ratio of the component of the 1st site to the component of the 2nd site was compounded with the mixing ratio smaller than said fixed ratio.

Electrolyte membrane.

[Claim 17]

It is an electrolyte membrane according to claim 8,

The electrolyte of said electrolyte layer is a specified quantity \*\*\*\* multiple oxide about oxygen while including the 1st site which uses alkali metals as a principal component by the fixed ratio to the 2nd site which uses other elements as a principal component, said multiple oxide is specified quantity \*\*\*\* about the oxide of the 3rd element which forms an oxide with said alkali metals -- it is the multiple oxide compounded in the condition

Electrolyte membrane.

[Claim 18]

It is a fuel cell,

claims 8-17 -- either -- the electrolyte membrane of a publication,

The oxidation gas supply section which supplies oxidation gas to the oxygen pole arranged in one field of this electrolyte membrane, and this oxygen pole, the hydrogen pole arranged in the field of another side of this electrolyte membrane, and this hydrogen pole -- hydrogen -- a fuel cell equipped with the fuel gas feed zone which supplies rich fuel gas.

[Claim 19]

It is a fuel cell according to claim 18,

Said base material is a fuel cell arranged rather than this base material so that said electrolyte layer may exist in a hydrogen pole side while being either of the alloys including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts.

[Claim 20]

It is a fuel cell according to claim 18 or 19,

Said electrolyte membrane is a fuel cell arranged so that either [ at least ] said base

material or a coat may intervene between said electrolyte layers and oxygen poles.

[Claim 21]

It is the manufacture approach of the electrolyte membrane for fuel cells,

The process which forms the water electrolyte layer containing moisture,

The manufacture approach equipped with the process which forms the precise film of a hydrogen permeability ingredient in both sides of this electrolyte layer.

[Claim 22]

It is the manufacture approach of the electrolyte membrane for fuel cells,

a) The process for which the base material formed with the precise hydrogen permeability ingredient is prepared,

b) The manufacture approach which equips one [ at least ] field of this base material with the process which forms an inorganic electrolyte layer.

[Claim 23]

It is the manufacture approach according to claim 22,

The electrolyte of said electrolyte layer is a specified quantity \*\*\*\* multiple oxide about oxygen while including the 1st site which uses alkali metals as a principal component by the fixed ratio to the 2nd site which uses other elements as a principal component,

Said process b is the manufacture approach equipped with the process which compounds the mole ratio [ as opposed to the component of the 2nd site for said multiple oxide ] of the component of the 1st site with a mixing ratio smaller than said fixed ratio.

[Claim 24]

It is the manufacture approach according to claim 22,

The electrolyte of said electrolyte layer is a specified quantity \*\*\*\* multiple oxide about oxygen while including the 1st site which uses alkali metals as a principal component by the fixed ratio to the 2nd site which uses other elements as a principal component,

said process b is specified quantity \*\*\*\* about the oxide of the 3rd element which forms said alkali metals and oxide for said multiple oxide -- the manufacture approach equipped with the process compounded in the condition.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the fuel cell which can operate in a moderate temperature region.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the fuel cell generated according to the electrochemical reaction of hydrogen and air attracts attention as an energy source. The fuel cell of high temperature forms, such as a fuel cell of low temperature forms, such as a solid-state macromolecule membrane type, and a solid acid ghost mold, exists in the thing using a solid electrolyte

membrane among fuel cells.

[0003]

The fuel cell of a solid-state macromolecule membrane type uses poly membranes, such as Nafion (trademark), for the electrolyte membrane inserted into inter-electrode. In this electrolyte membrane, if water content becomes low, ionic conductivity will fall and membrane resistance will become large. Therefore, in order to hold down membrane resistance to the practical range, operation at the low temperature which can avoid extreme evaporation of moisture is needed. Generally in the actual condition, the fuel cell of a solid-state macromolecule membrane type is operated in about 150 degrees C or less.

[0004]

The fuel cell of a solid acid ghost mold uses the thin film of the minerals of a zirconia and others for the electrolyte membrane inserted into inter-electrode. Since the membrane resistance of this electrolyte membrane is in the inclination which increases, so that it becomes low temperature, in order to hold down membrane resistance to the practical range, operation comparatively in an elevated temperature is needed. Although it is also possible to reduce membrane resistance by making thickness of an electrolyte membrane thin, it is dramatically difficult to form a precise thin film on the electrode formed by the porous body, and sufficient thin film-ization is not attained. Generally in the actual condition, the fuel cell of a solid acid ghost mold is operated at the temperature of about 700 degrees C or more.

[0005]

In addition, the hydrogen demarcation membrane of five layer systems which covered Palladium Pd through the hydrogen permeability middle class as an example which constituted the film from two or more layers to base metal both sides of VB group element (Vanadium V, Niobium Nb, Tantalum Ta) is proposed by the patent reference 1.

[0006]

[Patent reference 1]

JP,7-185277,A

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Conventionally, what operates in an about 150-700-degree C moderate temperature region did not exist in the fuel cell using a solid electrolyte membrane. Generally, since electrolytic membrane resistance was in the inclination which becomes so low that temperature is high, elevated-temperature-ization of operating temperature was desired about the fuel cell of a solid-state macromolecule membrane type. On the other hand, it needed to consider as the configuration member and structure where thermal resistance was taken into consideration in the system using a fuel cell when the operating temperature of a fuel cell was extremely high, and the constraint on a design was large.

[0008]

In view of these technical problems, this invention attains elevated-temperature-izing of the operating temperature of the fuel cell of a low temperature form, and low

temperature-ization of the operating temperature of the fuel cell of a high temperature form, and aims at offering the fuel cell which can operate in a moderate temperature region.

[0009]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effectiveness]

In order to solve a part of above-mentioned technical problem [ at least ], the 1st electrolyte membrane for fuel cells in this invention was considered as the following configurations. Let the 1st electrolyte membrane be the three-tiered structure which has a water electrolyte layer containing moisture, and the precise film of the hydrogen permeability ingredient formed in the both sides. By covering both sides of a water electrolyte layer with the precise film, even if it operates under an elevated temperature, evaporation of the moisture of a water electrolyte layer can be controlled, and buildup of membrane resistance can be controlled. Therefore, the operating temperature of the fuel cell of a low temperature form can be raised by using this electrolyte membrane. The film which included moisture in a ceramic, glass, and alumina systems, such as a solid-state poly membrane, heteropolyacid systems, water peta-alumina systems, etc., such as Nafion (trademark), can be used for a water electrolyte layer.

[0010]

In the 1st electrolyte membrane, the precise film arranged at an oxygen pole side in case it is used for a fuel cell can be used as either of the alloys including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts. For example, it is good also as a vanadium simple substance, and good also as a vanadium-nickel alloy etc. Generally, these ingredients have the high permeability of hydrogen, and since it is comparatively cheap, they fit this application. Although it is also possible to apply these ingredients to the precise film by the side of a hydrogen pole, it is more desirable to use for an oxygen pole side, in order to avoid hydrogen embrittlement.

[0011]

In the 1st electrolyte membrane, the precise film arranged at a hydrogen pole side in case it is used for a fuel cell can be used as palladium or a palladium alloy. Palladium is because it is the ingredient which cannot carry out hydrogen embrittlement easily while having comparatively high hydrogen permeability.

[0012]

The precise film of said hydrogen permeability ingredient is good also as what consists of two-layer hydrogen [ at least ] demarcation membrane layers which consist of a dissimilar metal, and is equipped with the metal diffusion control layer of the contact interface of this dissimilar metal which controls diffusion of these dissimilar metals in part at least.

[0013]

Sandwiches structure film, such as for example, palladium / vanadium / palladium, may be used for a hydrogen permeability ingredient. Although the transmission rate of vanadium of a proton or a hydrogen atom is quicker than palladium and there is an advantage of being cheap, there is also a fault that the capacity to divide a hydrogen molecule into a



proton etc. is low. Penetrable ability can be raised because the capacity to divide a hydrogen molecule into a proton forms the thin film of high palladium in one side or both sides of vanadium. As for a metal, the metal of VB groups, such as niobium and a tantalum, may be used besides vanadium.

[0014]

However, with the hydrogen permeability ingredient formed in this way, hydrogen permeability ability will fall by heat treatment at the time of manufacture with time by the counter diffusion of a dissimilar metal. If such an electrolyte membrane is used for a fuel cell, the electromotive force of a cell will also decline. Then, if it has a metal diffusion control layer like this invention, the metal counter diffusion of dissimilar metals can be controlled and lowering of the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeability ingredient can be controlled. A metal diffusion control layer may be attached to all the contact interfaces of a dissimilar metal, and may be discontinuously attached to continuation. You may be island shape when it attaches in discontinuous.

[0015]

Said metal diffusion control layer is good also as a thing containing at least one of the metals of non-conductivity [ proton / a proton conductor, a mixed conductor, an insulator, the ceramics, and ].

[0016]

A proton conductor is a conductor which penetrates a proton and does not penetrate an electron. A mixed conductor penetrates a proton and an electron. On the other hand, an insulator penetrates neither a proton nor an electron. The ceramics is a kind of a proton conductor, and although the metal of non-conductivity [ proton ] penetrates an electron, a proton does not penetrate. Attaching discontinuously is desirable when using an insulator as a metal diffusion control layer. A metal diffusion control layer may be the composite material and the dip ingredient containing a proton conductor etc.

[0017]

This invention may be constituted as a fuel cell which used the 1st electrolyte membrane. the oxidation gas supply section in which this fuel cell supplies an oxygen pole to one field of the 1st electrolyte membrane, and supplies oxidation gas to an oxygen pole -- arranging -- the field of another side -- a hydrogen pole and a hydrogen pole -- hydrogen -- it is constituted by having the fuel gas feed zone which supplies rich fuel gas.

[0018]

The 2nd electrolyte membrane in this invention is equipped with the electrolyte layer of the base material formed with the precise hydrogen permeability ingredient, and the minerals formed by the field of one [ at least ] of these. If it carries out like this, an electrolyte layer can fully be thin-film-ized by forming membranes on a precise base material. For example, it is possible conventionally to make thin to about 0.1-1 micrometer thickness of the electrolyte layer which was 10 micrometers or more. Therefore, operating temperature of the fuel cell of a high temperature form can be low-temperature-ized by using the 2nd electrolyte membrane. The ceramic proton conductor of BaCeO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub>

system can be used for an inorganic electrolyte layer. An electrolyte layer may form membranes only on one side of a base material, and may form membranes to both sides. The latter can also be caught with the configuration which sandwiched the base material in the electrolyte layer.

[0019]

In the 2nd electrolyte membrane, you may have the coat of the hydrogen permeability ingredient which covers the field of the side which does not touch a base material. As a hydrogen permeability ingredient, an alloy including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts, palladium, a palladium alloy, etc. can be used, for example. An electrolyte layer can be protected by using this coat.

[0020]

In the 2nd electrolyte membrane, a base material and a coat may be formed with a metallic material of a different kind. In the contact surface of a metallic material of a different kind, although the alloying by diffusion may arise, there is also an advantage which can avoid alloying with this configuration, harnessing the property of both metals by making an electrolyte membrane intervene between dissimilar metals. As a dissimilar metal, it can consider as either of the alloys including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts, and the combination of palladium or a palladium alloy, for example.

[0021]

It may be good also as what consists of two-layer hydrogen [ at least ] demarcation membrane layers which the base material of said hydrogen permeability ingredient becomes from a dissimilar metal, and is equipped with the metal diffusion control layer of the contact interface of this dissimilar metal which controls diffusion of these dissimilar metals in part at least, and said metal diffusion control layer may contain at least one of the metals of non-conductivity [ proton / a proton conductor, a mixed conductor, an insulator, the ceramics, and ]. Its operation and effectiveness are the same as that of the case of the 1st electrolyte membrane.

[0022]

As for a base material, it is [ in / the 2nd electrolyte membrane ] desirable to form with either of the alloys including at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts. These ingredients have high hydrogen permeability, and since it is comparatively cheap, they can form the base material of sufficient thickness by low cost.

[0023]

Said electrolyte layer is formed by the solid acid ghost, and is good also as a thing equipped with the reaction control layer which controls the reaction of the oxygen atom in said electrolyte layer, and said base material to a part of interface [ at least ] of said base material and said electrolyte layer.

[0024]

If the electrolyte layer and the base material touch when an electrolyte layer is a solid acid ghost, the oxygen and the base material in an electrolyte will react and a base material will serve as an oxide. If such an electrolyte membrane is used for a fuel cell, since hydrogen

permeability will fall, the electromotive force of a fuel cell declines from usual. Then, by having a reaction control layer, the reaction of oxygen and a base material can be controlled and lowering of electromotive force can be controlled. A reaction control layer may be attached to all the contact interfaces of an electrolyte layer and a base material, and may be discontinuously attached to continuation. You may be island shape when it attaches in discontinuous.

[0025]

Said reaction control layer is good also as a thing containing at least one of a proton conductor, a mixed conductor, and insulators. Attaching discontinuously is desirable when using an insulator as a reaction control layer.

[0026]

A specified quantity \*\*\*\* multiple oxide can be used for it for oxygen while the electrolyte of said electrolyte layer includes the 1st site which uses alkali metals as a principal component by the fixed ratio to the 2nd site which uses other elements as a principal component. At this time, said multiple oxide may be a multiple oxide with which the mole ratio of the component of the 1st site to the component of the 2nd site was compounded with the mixing ratio smaller than said fixed ratio.

[0027]

If alkali metal reacts with CO<sub>2</sub> contained in the cathode anode gas in a fuel cell, an alkali-metal carbonate will be generated. This alkali-metal carbonate causes serious problems, such as decline in the conductivity of a fuel cell, and breaking of an electrolyte layer.

[0028]

Compared with the case where alkali metal exists as a multiple oxide, the way which exists as an alkali-metal oxide tends to react with CO<sub>2</sub> far.

[0029]

It can avoid making an alkali-metal oxide remain in this invention by generating said multiple oxide because the mole ratio of the component of the 1st site to the component of the 2nd site compounds with a mixing ratio smaller than said fixed ratio. Therefore, generation of an alkali-metal oxide can be controlled. The impurity may be mixed that alkali metals and other elements should just be the principal components of the 1st site of a multiple oxide, or the 2nd site, respectively. As a multiple oxide, there are perovskite, pyrochlore, a spinel, etc., for example. Rare earth elements (Cerium Ce, Zirconium Zr, Yttrium Y, ITTERBIUM Yb) can use for the 2nd site.

[0030]

while the electrolyte of said electrolyte layer includes the 1st site which uses alkali metals as a principal component by the fixed ratio to the 2nd site which uses other elements as a principal component, it is a specified quantity \*\*\*\* multiple oxide about oxygen, and said multiple oxide is specified quantity \*\*\*\* about the oxide of the 3rd element which forms an oxide with said alkali metals -- you may be the multiple oxide compounded in the condition.

[0031]

With the 3rd element, since alkali metals come to exist as an oxide which contains alkali metal and the 3rd element as an alkali-metal oxide, they can control generating of an alkali-metal carbonate. As the 3rd element, there are Titanium Ti, Manganese Mn, iron Fe, etc. The oxides of the 3rd element are  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc.

[0032]

This invention may be constituted as a fuel cell which used the 2nd electrolyte membrane. the oxidation gas supply section in which this fuel cell supplies an oxygen pole to one field of the 2nd electrolyte membrane, and supplies oxidation gas to an oxygen pole -- arranging -- the field of another side -- a hydrogen pole and a hydrogen pole -- hydrogen -- it is constituted by having the fuel gas feed zone which supplies rich fuel gas.

[0033]

In this fuel cell, when it is either of the alloys with which a base material includes at least vanadium, niobium, tantalums, and these parts, it is desirable to arrange so that an electrolyte layer may exist in a hydrogen pole side rather than a base material. The hydrogen embrittlement of these ingredients can be controlled by carrying out like this. An electrolyte may exist in the both sides by the side of the hydrogen pole of a base material, and an oxygen pole.

[0034]

In a fuel cell, it is desirable to consider as the arrangement between which it is placed by either [ at least ] a base material or coat between an electrolyte layer and an oxygen pole. That is, it is desirable that an electrolyte layer considers as the arrangement which does not contact an oxygen pole and directly. By carrying out like this, an inorganic electrolyte membrane can control the short circuit which may be produced by contacting an oxygen pole and directly.

[0035]

This invention may be constituted as the manufacture approach of an electrolyte membrane besides the configuration as an electrolyte membrane and a fuel cell, and the manufacture approach of a fuel cell. The manufacture approach of the 1st electrolyte membrane can be made into the manufacture approach equipped with the process which forms the water electrolyte layer containing moisture, and the process which forms the precise film of a hydrogen permeability ingredient in both sides of an electrolyte layer. The manufacture approach of the 2nd electrolyte membrane can be made into the manufacture approach equipped with the process for which the base material formed with the precise hydrogen permeability ingredient is prepared, and the process which forms an inorganic electrolyte layer to one [ at least ] field of a base material.

[0036]

A fuel cell can be manufactured by equipping these electrolyte membranes with the process which prepares an oxygen pole, a hydrogen pole, the oxidation gas supply section, and a fuel gas feed zone further.

[0037]

[Embodiment of the Invention]

A. Solid-state macromolecule membrane type :

A1. solid-state macromolecule membrane type :

Drawing 1 is the explanatory view showing typically the configuration of the solid-state macromolecule membrane type fuel cell as an example. The cross section of the cell which constitutes a fuel cell was shown. This cell has a structure which sandwiches the electrolyte membrane 20 on the oxygen pole 10 and the hydrogen pole 30. The passage for supplying the air as oxidation gas is established in the oxygen pole 10. the hydrogen pole 30 -- hydrogen -- the passage for supplying rich fuel gas is prepared. The oxygen pole 10 and the hydrogen pole 30 can be formed with various ingredients, such as carbon.

[0038]

The electrolyte membrane 20 has a multilayer structure into which the metal layer with precise hydrogen permeability is inserted both sides of the electrolyte layer 23 formed by the solid-state polymer membrane. For example, the Nafion (trademark) film etc. can be used for the electrolyte layer 23. The compact layer 24 of palladium (Pd) is formed in the field by the side of the hydrogen pole of the electrolyte layer 23. The compact layer 22 of a vanadium-nickel alloy (V-nickel) is formed in the oxygen pole side. The compact layer 21 of Pd is further formed in the oxygen pole side of a compact layer 22. In the thickness of the compact layers 21 and 24 of Pd, in this example, the thickness of the compact layer 22 of 0.1 micrometers and V-nickel set thickness of 10 micrometers and the electrolyte layer 23 to 30 micrometers. The thickness of each class can be set as arbitration.

[0039]

The electrolyte layer 23 contains moisture. Since it faces across both sides of the electrolyte layer 23 by compact layers 22 and 24 as above-mentioned, possibility that the moisture in the electrolyte layer 23 will pass through these compact layers 22 and 24, and will break away out of the electrode, as a result the cell is low. Moreover, balking of the moisture from a perimeter can also be controlled by carrying out the seal of the perimeter (for example, the field A in drawing) of the electrolyte layer 23. The seal of the compact layers 22 and 24 in this example and a perimeter functions as a maintenance device in which the moisture of the electrolyte layer 23 is held.

[0040]

In a generation of electrical energy process, it becomes a proton, the electrolyte layer 23 is moved, it combines with oxygen on the oxygen pole 10, and the hydrogen in the fuel gas supplied to the hydrogen pole 30 generates water. The moisture contained in the electrolyte layer 23 contributes to migration of a proton. In order to promote the reaction in a hydrogen pole and an oxygen pole, usually into a cell, catalyst beds, such as platinum (Pt), are prepared. Although the graphic display was omitted, a catalyst bed can be prepared between compact layers 21 and 24, and the oxygen pole 10 and the hydrogen pole 30. It is good between a compact layer 22 and the electrolyte layer 23 between compact layers 21 and 22 also as what is prepared between the electrolyte layer 23 and a compact layer 24 etc.

[0041]

Drawing 2 is process drawing showing the production process of the fuel cell of an example.

In this production process, the electrolyte layer 23 is generated first (step S10). Next, compact layers 21, 22, and 24 are formed in both sides of this electrolyte layer 23 (step S12). And electrodes 10 and 30 are attached in the both sides of compact layers 21 and 24, respectively (step S14). What is necessary is just to form a catalyst bed suitably at one of processes according to the location.

[0042]

Since it becomes possible to hold the moisture of the electrolyte layer 23 according to the fuel cell explained above, operation comparatively in an elevated temperature is attained. For example, when the Nafion film is used for the electrolyte layer 23, operation at about 200 degrees C is possible.

[0043]

Drawing 3 is the explanatory view showing the lamination list of the solid-state macromolecule membrane type fuel cells as a modification. Case A is equivalent to the structure ( drawing 1 ) of an example. That is, it is the structure which prepared the oxygen pole side compact layer which consists of V-NiV-nickel and Pd between the electrolyte layer and the oxygen pole, and prepared the compact layer by the side of the hydrogen pole of Pd between the electrolyte layer and the hydrogen pole.

[0044]

The fuel cell of this example is good also as structure of preparing the oxygen pole side compact layer which consists of V-nickel like Case B, and the hydrogen pole side compact layer which consists of Pd the compact layer just being prepared in both sides of an electrolyte layer. Moreover, an oxygen pole side compact layer and a hydrogen pole side compact layer may consist of Pd like Case C. In Cases A and B, it may replace with V-nickel and vanadium (V) may be used. Vanadium etc. was used for the oxygen pole side compact layer because it was easy to carry out the hydrogen embrittlement of these metals. It does not mean that these ingredients cannot be used for a hydrogen pole side compact layer. It cannot pass over the modification of drawing 3 to an example, but the compact layer which becomes the solid-state macromolecule membrane type fuel cell of this invention from various ingredients can be applied.

[0045]

In the fuel cell of an example, the film of not only a solid-state macromolecule but a heteropolyacid system and the film of a water-peta-alumina system may be used as an electrolyte layer 23. When these ingredients are used, operation at about 300 degrees C is possible.

[0046]

A2: Solid-state macromolecule membrane type equipped with the metal diffusion control layer :

Drawing 4 is the explanatory view showing typically the 1st configuration of the solid-state macromolecule membrane type fuel cell equipped with the metal diffusion control layer. The cross section of the cell which constitutes a fuel cell was shown. Although the fundamental configuration is the same as that of the fuel cell shown in drawing 1 , the

metal diffusion control layer 25 differs from drawing 1 at the point prepared in the interface of the compact layer 21 of palladium (Pd), and the compact layer 22 of a vanadium-nickel alloy (V-nickel).

[0047]

In this example, although the metal diffusion control layer 25 is a precise object and set the thickness to 1 micrometer, it can set thickness as arbitration. Furthermore, although the oxide ( $\text{WO}_3$ ) of a tungsten shall be used for the metal diffusion control layer 25, not only this but a proton conductor, a mixed conductor, ceramics and such composite material, and a dip ingredient may be used. For example, as a proton conductor, there is  $\text{MnO}_3$  etc. as multiple oxides, such as perovskite, pyrochlore, and a spinel, and a mixed conductor.

[0048]

Drawing 5 is the explanatory view showing typically the 2nd configuration of the solid-state macromolecule membrane type fuel cell equipped with the metal diffusion control layer. The cross section of the cel which constitutes a fuel cell was shown. Although the fundamental configuration is the same as that of the fuel cell shown in drawing 1, the metal diffusion control layer 25 differs from drawing 1 at the point prepared in the interface of the compact layer 21 of palladium (Pd), and the compact layer 22 of a vanadium-nickel alloy (V-nickel) in discontinuous at island shape.

[0049]

In this example, although thickness of the metal diffusion control layer 25 was set to 1 micrometer, thickness can be set as arbitration. Furthermore, although the nickel (nickel) which is a proton non-conductive metal shall be used for the metal diffusion control layer 25, it is not only this but a proton conductor, a mixed conductor, and an insulator, Proton non-conductive a metal, ceramics, and these composite material and dip ingredients may be used. For example, as a proton conductor, there is Co etc. as  $\text{MnO}_3$  and an insulator as multiple oxides, such as perovskite, pyrochlore, and a spinel, and a mixed conductor as a metal of non-conductivity [proton / aluminum  $2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{MgO}$ , and ]. It is more effective to prepare in island shape in discontinuous, since there is no proton convective especially in the case of an insulator.

[0050]

If the solid-state poly membrane mold fuel cell which was shown in drawing 4 or drawing 5 and which equipped the interface of a dissimilar metal with the metal diffusion control layer is used, the metal counter diffusion of dissimilar metals (here, they are palladium (Pd) and a vanadium nickel alloy (V-nickel)) can be controlled, and lowering of the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeability ingredient can be controlled.

[0051]

B. Solid acid ghost mold :

B1. solid acid ghost mold :

Drawing 6 is the explanatory view showing typically the configuration of the solid acid ghost mold fuel cell as an example. The cross section of the cel which constitutes a fuel cell was shown. This cel has structure which sandwiched the electrolyte membrane 40 on the

oxygen pole 10 and the hydrogen pole 30. The structure and construction material of the oxygen pole 10 and the hydrogen pole 30 are the same as that of a solid-state macromolecule membrane type.

[0052]

The electrolyte membrane 40 has five layer systems centering on the precise base material 43 formed by vanadium (V). The thin film of the electrolyte layers 42 and 44 which consist of a solid acid ghost is formed by both sides of a base material 43. The ceramic proton conductor of BaCeO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub> system etc. can be used for the electrolyte layers 42 and 44. The coats 41 and 45 of palladium (Pd) are formed in the outside surface of the electrolyte layers 42 and 44. In the thickness of the coats 41 and 45 of Pd, in this example, the thickness of 0.1 micrometers and the electrolyte layers 42 and 44 set thickness of 1 micrometer and a base material 43 to 40 micrometers. The thickness of each class can be set as arbitration.

[0053]

In order to promote the reaction in the hydrogen pole and oxygen pole in a generation of electrical energy process, usually into a cell, catalyst beds, such as platinum (Pt), are prepared. Although the graphic display was omitted, a catalyst bed can be prepared between an electrolyte membrane 40, and the oxygen pole 10 and the hydrogen pole 30. In addition, you may prepare between the electrolyte layers 42 and 44 and a base material 43 etc. between coats 41 and 45 and the electrolyte layers 42 and 44.

[0054]

Drawing 7 is process drawing showing the production process of the fuel cell of an example. In this production process, a base material 43 is generated first (step S20). Next, the electrolyte layers 42 and 44 are formed to both sides of this base material 43 (step S22). Although it is performed membrane formation of an electrolyte layer generating an electrolyte, it mentions later about an electrolytic generation method. Since the base material 43 is precise, sufficient thin-film-izing of the electrolyte layers 42 and 44 is possible for it. Membrane formation can use various technique, such as a physical vapor deposition, chemical vacuum deposition, and sputtering. Finally, Pd film is formed on the outside surface of the electrolyte layers 42 and 44, and electrodes 10 and 30 are attached in it (step S44). What is necessary is just to form a catalyst bed suitably at one of processes according to the location.

[0055]

According to the fuel cell explained above, the electrolyte layers 42 and 44 can fully be thin-film-ized by forming membranes on the precise base material 43. Therefore, electrolytic membrane resistance can be controlled and operation at low temperature is attained comparatively. In this example, operation at about 600 degrees C is possible. When the electrolyte layers 42 and 44 are thin-film-ized to about 0.1 micrometers, an operating temperature can be reduced at about 400 degrees C.

[0056]

Drawing 8 is the explanatory view showing the lamination list of the solid acid ghost mold



fuel cells as a modification. Case A is equivalent to the structure ( drawing 6 ) of an example. That is, it is the structure which prepared the electrolyte layer in both sides of the base material of precise V, and prepared the coat of Pd in the both sides further. All over drawing, the expedient top, base material, and coat of a graphic display were not distinguished, but it was indicated as the "base material." Moreover, the layer name of L1-L5 was given to each class from the expedient top [ of explanation ], and oxygen pole side.

[0057]

The electrolyte layer should just be formed on the base material with the precise fuel cell of this example. For example, the base material of V may be formed in L1 layer like Case B, and an electrolyte may be formed to the L two-layer located in the hydrogen pole side. The coat of Pd may be formed in the field by the side of the oxygen pole of V in L1 layer. The coat of Pd is formed in the hydrogen pole side of an electrolyte layer as L3 layer. L3 layer in Case B may be omitted like Case C. In Cases B and C, in L1 layer, the metal of a different kind Pd and V touches, and the alloying by diffusion of dissimilar metals may arise at the time of an elevated temperature. Therefore, as for Cases B and C, it is desirable to make it operate at about 400 degrees C. Under this temperature, in order to stop the membrane resistance of an electrolyte layer, it is desirable to attain sufficient thin film-ization, for example, it is desirable to consider as the thickness which is about 0.1 micrometers.

[0058]

L1 layer in Case B may be omitted like Case D. However, generally the configuration which it is more desirable for a solid acid ghost electrolyte layer to avoid direct contact to the oxygen pole, and this viewpoint to L1 layer does not omit is desirable.

[0059]

Solid acid ghost mold equipped with B-2. metal diffusion control layer and the reaction control layer :

Drawing 9 is the explanatory view showing typically the configuration of the solid acid ghost mold fuel cell equipped with the metal diffusion control layer and the reaction control layer. The cross section of the cel which constitutes a fuel cell was shown. The electrolyte membrane 50 has five layer systems centering on the precise base material 53 formed by vanadium (V). The field by the side of the hydrogen pole 30 of a base material 53 is equipped with the metal diffusion control layer 54 of a precise object. Furthermore, the coat 55 of palladium (Pd) is formed in the outside surface of the metal diffusion control layer 54.

[0060]

On the other hand, the field by the side of the oxygen pole 10 of a base material 53 is equipped with the reaction control layer 52 of a precise object, and the thin film of the electrolyte layer 51 which consists of a solid acid ghost is further formed by the outside surface of the reaction control layer 52. SrCeO<sub>3</sub> of the metallic oxide which is one of the perovskites is used for the electrolyte layer 51. In the thickness of 1 micrometer and the reaction control layer 52, in this example, the thickness of 0.2 micrometers and the

electrolyte layer 51 set [ the thickness of the coat 55 which is Pd / the thickness of 0.2 micrometers and the metal diffusion control layer 54 ] thickness of 0.1 micrometers and a base material 53 to 40 micrometers. The thickness of each class can be set as arbitration. A proton conductor, a mixed conductor, and an insulator are used for the reaction control layer 52.

[0061]

Drawing 10 is the explanatory view showing typically the 2nd configuration of the solid acid ghost mold fuel cell equipped with the metal diffusion control layer and the reaction control layer. The cross section of the cel which constitutes a fuel cell was shown. It differs from the solid acid ghost fuel cell of drawing 9 in that the precise object 56 of palladium (Pd) is arranged in island shape in discontinuous in the interface of the reaction control layer 52 and a base material 53. Since the precise object 56 disassembles a hydrogen molecule into a proton etc., it is effective in securing electromotive force.

[0062]

Drawing 11 is the explanatory view showing typically the 3rd configuration of the solid acid ghost mold fuel cell equipped with the metal diffusion control layer and the reaction control layer. The cross section of the cel which constitutes a fuel cell was shown.

[0063]

The solid acid ghost fuel cell of drawing 9 is not the per continuum, allots the reaction control layer 52 in discontinuous to island shape in the interface of the electrolyte layer 51 and a base material 53, and differ in the interface of a base material 53 and a coat 55 not the per continuum but in that the metal diffusion control layer 54 is allotted to island shape in discontinuous. Although the thickness of 1 micrometer and the reaction control layer 52 of the thickness of the metal diffusion control layer 54 is 0.2 micrometers, the thickness of each class can be set as arbitration. It is more effective to prepare in island shape in discontinuous like drawing 11 , since there is no proton convective when the metal diffusion control layer 54 and the reaction control layer 52 are insulators.

[0064]

In the solid acid ghost mold fuel cell shown in drawing 9 - drawing 11 , it can prevent oxygen's moving to the interface of the base material 53 formed by vanadium (V), and the electrolyte layer 51 formed with the metallic oxide from an electrolyte layer by having the reaction control layer 52, reacting with vanadium, forming the oxide layer of vanadium, and the electromotive force of a fuel cell declining.

[0065]

Furthermore, by equipping with the metal diffusion control layer 54 the interface of the coat 55 of the base material 53 formed by vanadium (V), and palladium, metal counter diffusion can be controlled and lowering of the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeability ingredient can be controlled.

[0066]

Generation method of a B3. electrolyte :

From here, the generation method of the electrolyte in step S22 of drawing 7 which carried

out point \*\* is explained. This example explains the generation method of the electrolyte of a perovskite mold multiple oxide. A perovskite mold multiple oxide is an oxide by which a general notation is carried out by  $ABO_3$ . Here, A site shall serve as alkali metals.

[0067]

Drawing 12 is the explanatory view showing the 1st kind of generation of an electrolyte in this example. The above figure shows the molecule condition before electrolyte generation, and the following figure shows the molecule condition after electrolyte generation. If the mol concentration of AO is smaller than the mol concentration of  $BO_2$  before a reaction and these react,  $ABO_3$  is generated and  $BO_2$  remains. For example,

$[AO]/[BO_2] = 0.95-0.99$  ([ expresses mol concentration)

Carrying out is desirable.

[0068]

Drawing 13 is the explanatory view showing the 2nd kind of generation of an electrolyte in this example. The above figure shows the molecule condition before electrolyte generation, and the following figure shows the molecule condition after electrolyte generation. Before a reaction, in addition to AO and  $BO_2$ , if the oxide which forms the alkali metal and the oxide of A site which are called  $MO_2$  is contained and these react,  $ABO_3$  and  $AMO_3$  are generated and  $BO_2$  remains. In addition, the mol concentration of AO is smaller than the sum of the mol concentration of  $BO_2$ , and the mol concentration of  $MO_2$ . For example,

$[AO]/([BO_2] + [MO_2]) = 0.95-0.99$  ([ expresses mol concentration)

\*\* -- it is desirable.

[0069]

As an oxide  $MO_2$  which forms alkali metal and an oxide here, there are  $TiO_2$ , and  $MnO_2$  and  $Fe_2O_3$ , for example. It reacts with alkali-metal A, respectively, and an oxide called  $ATiO_3$ ,  $AMnO_3$ , and  $AFeO_3$  is generated.

[0070]

Rare earth elements can use for B site. Rare earth elements are Cerium Ce, Zirconium Zr, Yttrium Y, and ITTERIBIUM Yb.

[0071]

The oxide (AO) of alkali metal reacts with the carbon dioxide  $CO_2$  contained in cathode anode gas, and generates a carbonate. Although not existing by the independent one after electrolyte generation is desirable as for the oxide of alkali metal since a carbonate causes decline in conductivity, and breaking of an electrolyte layer, after electrolyte generation stops the oxide of AO, i.e., alkali metal, existing [ in after ] independently according to the generation method of the electrolyte shown by drawing 12 or drawing 13.

[0072]

The electrolyte generation method of this example is applicable not only to the electrolyte of a perovskite mold multiple oxide but the electrolyte of a pyrochlore mold multiple oxide ( $A_2B_2O_7$ ) and a spinel mold multiple oxide ( $ABO_4$ ). An impurity may be in close and can apply it to  $BO(A_{0.8}a_{0.2})_3$ ,  $ABCOX$ , etc.

[0073]

As mentioned above, although the various examples of this invention were explained, it cannot be overemphasized that configurations various in the range which this invention is not limited to these examples and does not deviate from the meaning can be taken.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing typically the configuration of the solid-state macromolecule membrane type fuel cell as an example.

[Drawing 2] It is process drawing showing the production process of the fuel cell of an example.

[Drawing 3] It is the explanatory view showing the lamination list of the solid-state macromolecule membrane type fuel cells as a modification.

[Drawing 4] It is the explanatory view showing typically the 1st configuration of the solid-state macromolecule membrane type fuel cell equipped with the metal diffusion control layer.

[Drawing 5] It is the explanatory view showing typically the 2nd configuration of the solid-state macromolecule membrane type fuel cell equipped with the metal diffusion control layer.

[Drawing 6] It is the explanatory view showing typically the configuration of the solid acid ghost mold fuel cell as an example.

[Drawing 7] It is process drawing showing the production process of the fuel cell of an example.

[Drawing 8] It is the explanatory view showing the lamination list of the solid acid ghost mold fuel cells as a modification.

[Drawing 9] It is the explanatory view showing typically the configuration of the solid acid ghost mold fuel cell equipped with the metal diffusion control layer and the reaction control layer.

[Drawing 10] It is the explanatory view showing typically the 2nd configuration of the solid acid ghost mold fuel cell equipped with the metal diffusion control layer and the reaction control layer.

[Drawing 11] It is the explanatory view showing typically the 3rd configuration of the solid acid ghost mold fuel cell equipped with the metal diffusion control layer and the reaction control layer.

[Drawing 12] It is the explanatory view showing the 1st kind of generation of an electrolyte in this example.

[Drawing 13] It is the explanatory view showing the 2nd kind of generation of an electrolyte in this example.

### [Description of Notations]

10 .. Oxygen pole

20 .. Electrolyte membrane

- 21 -- Compact layer
- 22 -- Compact layer
- 23 -- Electrolyte layer
- 24 -- Compact layer
- 25 -- Metal diffusion control layer
- 30 -- Hydrogen pole
- 40 -- Electrolyte membrane
- 41 -- Coat
- 42 -- Electrolyte layer
- 43 -- Base material
- 50 -- Electrolyte membrane
- 51 -- Electrolyte layer
- 52 -- Reaction control layer
- 53 -- Base material
- 54 -- Metal diffusion control layer
- 55 -- Coat
- 56 -- Precise object

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-146337

(P2004-146337A)

(43) 公開日 平成16年5月20日 (2004. 5. 20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02	P	5 G 3 0 1
H 0 1 B	1/06	H 0 1 M	8/02	K	5 H 0 2 6
H 0 1 M	8/10	H 0 1 B	1/06	A	
H 0 1 M	8/12	H 0 1 M	8/10		
		H 0 1 M	8/12		
審査請求		未請求	請求項の数	2 4	O L
(全 1 8 頁)					

(21) 出願番号 特願2003-72994 (P2003-72994)  
 (22) 出願日 平成15年3月18日 (2003. 3. 18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-248054 (P2002-248054)  
 (32) 優先日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (J P)

(71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (72) 発明者 伊藤 直樹  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 飯島 昌彦  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 青山 智  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (74) 代理人 110000028  
 特許業務法人明成国際特許事務所

最終頁に続く

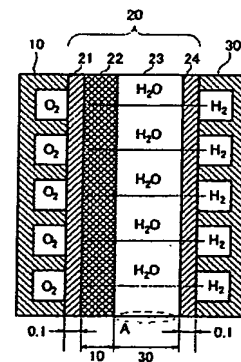
(54) 【発明の名称】 中温域で動作可能な燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子膜型燃料電池の動作温度の上昇、および固体酸化物型の燃料電池の動作温度の低減を図り、中温域で動作可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子膜型燃料電池において、高分子の電解質層 20 の両面に水素透過性金属の緻密層 21、22、24 を設ける。こうすることにより、電解質層 20 の水分の離脱を抑制し、動作温度を上昇させることができる。一方、固体酸化物型燃料電池においては、水素透過性金属の緻密膜を基材として、その上に電解質層を成膜する。こうすることにより、電解質層を十分に薄膜化することができ、動作温度の低減を図ることができる。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

燃料電池用の電解質膜であって、  
水分を含んだ含水電解質層と、  
該電解質層の両面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する電解質膜。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の電解質膜であって、  
前記含水電解質層は、固体高分子膜である電解質膜。

**【請求項 3】**

請求項 1 記載の電解質膜であって、  
前記燃料電池の酸素極側に配置される緻密膜は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成される電解質膜。

10

**【請求項 4】**

請求項 1 ～ 3 いずれか記載の電解質膜であって、  
前記燃料電池の水素極側に配置される緻密膜は、パラジウムまたはパラジウム合金で形成される電解質膜。

**【請求項 5】**

請求項 1 記載の電解質膜であって、  
前記水素透過性材料の緻密膜は、異種金属からなる少なくとも 2 層の水素分離膜層から構成され、  
該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えた  
電解質膜。

20

**【請求項 6】**

請求項 5 記載の電解質膜であって、  
前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも 1 つを含む電解質膜。

**【請求項 7】**

燃料電池であって、  
請求項 1 ～ 6 いずれか記載の電解質膜と、  
該電解質膜の一方の面に配置された酸素極、および該酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、  
該電解質膜の他方の面に配置された水素極と、および該水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部とを備える燃料電池。

30

**【請求項 8】**

燃料電池用の電解質膜であって、  
緻密な水素透過性材料で形成された基材と、  
該基材上の少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える電解質膜。

**【請求項 9】**

請求項 8 記載の電解質膜であって、  
前記電解質層の面のうち前記基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料の被膜を備える電解質膜。

40

**【請求項 10】**

請求項 9 記載の電解質膜であって、  
前記基材と前記被膜とは異種の金属材料で形成される電解質膜。

**【請求項 11】**

請求項 8 記載の電解質膜であって、  
前記水素透過性材料の基材は、異種金属からなる少なくとも 2 層の水素分離膜層から構成され、  
該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制

50

層を備えた  
電解質膜。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 記載の電解質膜であって、  
前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン  
非伝導性の金属のうち少なくとも 1 つを含む電解質膜。

【請求項 1 3】

請求項 8 ～ 1 2 いずれか記載の電解質膜であって、  
前記基材は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金の  
いずれかで形成される電解質膜。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 3 記載の電解質膜であって、  
前記電解質層は固体酸化物で形成されており、  
前記基材と前記電解質層との界面の少なくとも一部に、前記電解質層中の酸素原子と前記  
基材との反応を抑制する反応抑制層を備えた  
電解質膜。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 記載の電解質膜であって、  
前記反応抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体のうち少なくとも 1 つを含む電  
解質膜。

20

【請求項 1 6】

請求項 8 記載の電解質膜であって、  
前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素  
を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物  
であって、  
前記複合酸化物は、第 2 サイトの成分に対する第 1 サイトの成分のモル比が、前記一定の  
比より小さい混合比で合成された複合酸化物である  
電解質膜。

【請求項 1 7】

請求項 8 記載の電解質膜であって、  
前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素  
を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物  
であって、  
前記複合酸化物は、前記アルカリ金属元素とともに酸化物を形成する第 3 の元素の酸化物  
を所定量含んだ状態で合成された複合酸化物である  
電解質膜。

30

【請求項 1 8】

燃料電池であって、  
請求項 8 ～ 1 7 いずれか記載の電解質膜と、  
該電解質膜の一方の面に配置された酸素極、および該酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガ  
ス供給部と、  
該電解質膜の他方の面に配置された水素極と、および該水素極に水素リッチな燃料ガスを  
供給する燃料ガス供給部とを備える燃料電池。

40

【請求項 1 9】

請求項 1 8 記載の燃料電池であって、  
前記基材は、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金の  
いずれかであるとともに、該基材よりも水素極側に、前記電解質層が存在するよう配置さ  
れている燃料電池。

【請求項 2 0】

請求項 1 8 または 1 9 記載の燃料電池であって、

50



前記電解質膜は、前記電解質層と酸素極との間に、前記基材および被覆の少なくとも一方が介在するよう配置される燃料電池。

【請求項 2 1】

燃料電池用の電解質膜の製造方法であって、  
水分を含んだ含水電解質層を形成する工程と、  
該電解質層の両面に水素透過性材料の緻密膜を形成する工程とを備える製造方法。

【請求項 2 2】

燃料電池用の電解質膜の製造方法であって、  
a) 緻密な水素透過性材料で形成された基材を準備する工程と、  
b) 該基材の少なくとも一方の面に、無機質の電解質層を成膜する工程とを備える製造方法。

10

【請求項 2 3】

請求項 2 2 記載の製造方法であって、  
前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、  
前記工程 b) は、前記複合酸化物を、第 2 サイトの成分に対する第 1 サイトの成分のモル比を、前記一定の比より小さい混合比で合成する工程を備える製造方法。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 記載の製造方法であって、  
前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第 1 サイトを、その他の元素を主成分とする第 2 サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、  
前記工程 b) は、前記複合酸化物を、前記アルカリ金属元素と酸化物を形成する第 3 の元素の酸化物を所定量含んだ状態で合成する工程を備える製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、中温域で作動可能な燃料電池に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

近年、水素と空気の電気化学反応によって発電する燃料電池がエネルギー源として注目されている。燃料電池のうち、固体の電解質膜を用いたものには、固体高分子膜型などの低温型の燃料電池、固体酸化物型などの高温型の燃料電池が存在する。

【0003】

固体高分子膜型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にナフイオン（登録商標）などの高分子膜を用いるものである。かかる電解質膜では、含水率が低くなると、イオン伝導率が低下し、膜抵抗が大きくなる。従って、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、水分の極端な蒸発を回避できる低温での運転が必要とされる。現状では、固体高分子膜型の燃料電池は、一般に約 150℃以下の範囲で運転される。

40

【0004】

固体酸化物型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にジルコニアその他の無機質の薄膜を用いるものである。かかる電解質膜の膜抵抗は、低温になるほど増加する傾向にあるため、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、比較的高温での運転が必要とされる。電解質膜の膜厚を薄くすることにより膜抵抗を低減することも可能ではあるが、多孔質体で形成される電極上に緻密な薄膜を形成することは非常に困難であり、十分な薄膜化は図られていない。現状では、固体酸化物型の燃料電池は、一般に約 700℃以上の温度で運転される。

【0005】

なお、膜を複数層で構成した例として、VB 族元素（バナジウム V，ニオブ Nb，タンタ

50

ルTa)のベース金属両面に水素透過性中間層を介してパラジウムPdを被覆した5層構造の水素分離膜が特許文献1で提案されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平7-185277号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従来、固体の電解質膜を用いた燃料電池には、約150～700℃の中温域で動作するものが存在しなかった。一般に、電解質の膜抵抗は、温度が高いほど低くなる傾向にあるから、固体高分子膜型の燃料電池については、動作温度の高温化が望まれていた。一方、燃料電池の動作温度が極端に高い場合、燃料電池を用いるシステムにおいて、耐熱性を考慮した構成部材や構造とする必要があり、設計上の制約が大きかった。

【0008】

本発明は、これらの課題に鑑み、低温型の燃料電池の動作温度の高温化、高温型の燃料電池の動作温度の低温化を図り、中温域で動作可能な燃料電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題の少なくとも一部を解決するために、本発明における燃料電池用の第1の電解質膜を以下の構成とした。第1の電解質膜は、水分を含んだ含水電解質層と、その両面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する3層構造とする。緻密膜で含水電解質層の両面を被覆することにより、高温下で運転しても含水電解質層の水分の蒸発を抑制することができ、膜抵抗の増大を抑制することができる。従って、かかる電解質膜を用いることにより、低温型の燃料電池の動作温度を向上させることができる。含水電解質層は、例えば、ナフィオン（登録商標）などの固体高分子膜、ヘテロポリ酸系や含水βアルミナ系などセラミック、ガラス、アルミナ系に水分を含ませた膜を用いることができる。

【0010】

第1の電解質膜において、燃料電池に使用する際に酸素極側に配置される緻密膜は、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかとすることができる。例えば、バナジウム単体としてもよいし、バナジウム-ニッケル合金などとしてもよい。一般にこれらの材料は、水素の透過性が高く、比較的安価であるため、かかる用途に適している。これらの材料を、水素極側の緻密膜に適用することも可能ではあるが、水素脆化を回避するためには酸素極側に用いる方が好ましい。

【0011】

第1の電解質膜において、燃料電池に使用する際に水素極側に配置される緻密膜は、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金とすることができる。パラジウムは、比較的高い水素透過性を有するとともに、水素脆化し難い材料だからである。

【0012】

前記水素透過性材料の緻密膜は、異種金属からなる少なくとも2層の水素分離膜層から構成され、該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えるものとしても良い。

【0013】

水素透過性材料は、例えば、パラジウム/バナジウム/パラジウムなどのサンドウィッチ構造膜を用いる場合もある。バナジウムはパラジウムよりプロトンまたは水素原子の透過速度が速く、安いという利点があるが、水素分子をプロトン等に分離する能力が低いという欠点もある。水素分子をプロトンに分離する能力が高いパラジウムの薄膜をバナジウムの片面または両面に形成することで、透過性能を向上させることができる。金属は、バナジウム以外にも、ニオブ、タンタルなどVB族の金属が用いられる場合がある。

【0014】

しかし、このように形成した水素透過性材料では、異種金属の相互拡散により水素透過性

10

20

30

40

50

能が経時的にもしくは製造時の熱処理で低下してしまう。そのような電解質膜を燃料電池に用いると、電池の起電力も低下してしまう。そこで、本発明のように金属拡散抑制層を備えれば、異種金属同士の金属相互拡散を抑制し、水素透過性材料の水素透過性能の低下を抑制することができる。金属拡散抑制層は、連続に異種金属の接触界面すべてにつけても良いし、非連続につけても良い。非連続的につける場合は、島状であっても良い。

#### 【0015】

前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも1つを含むものとしても良い。

#### 【0016】

プロトン伝導体は、プロトンを透過し、電子を透過しない伝導体である。混合伝導体は、プロトンも電子も透過する。一方、絶縁体はプロトンも電子も透過しない。セラミックスはプロトン伝導体の一種であり、プロトン非伝導性の金属は、電子は透過するがプロトンは透過しない。絶縁体を金属拡散抑制層として用いる場合は、非連続につけることが望ましい。金属拡散抑制層は、プロトン伝導体などを含む複合材料や傾斜材料であっても良い。

10

#### 【0017】

本発明は、第1の電解質膜を用いた燃料電池として構成してもよい。かかる燃料電池は、第1の電解質膜の一方の面に酸素極、および酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を配置し、他方の面に水素極、および水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部を備えることにより構成される。

20

#### 【0018】

本発明における第2の電解質膜は、緻密な水素透過性材料で形成された基材と、その少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える。こうすれば、緻密な基材上に成膜することにより、電解質層を十分に薄膜化することができる。例えば、従来、 $10\mu\text{m}$ 以上であった電解質層の厚さを、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることが可能である。従って、第2の電解質膜を用いることにより、高温型の燃料電池の動作温度を低温化することができる。無機質の電解質層は、例えば、 $\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{SrCeO}_3$ 系のセラミックスプロトン伝導体を用いることができる。電解質層は、基材の片面のみに成膜してもよいし、両面に成膜してもよい。後者は、電解質層で基材を挟んだ構成と捉えることもできる。

30

#### 【0019】

第2の電解質膜において、基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料の被膜を備えてもよい。水素透過性材料としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金、パラジウム、パラジウム合金などを用いることができる。かかる被膜を用いることにより、電解質層を保護することができる。

#### 【0020】

第2の電解質膜において、基材と被膜とは異種の金属材料で形成してもよい。異種の金属材料の接触面では、拡散による合金化が生じることがあるが、この構成では、異種金属間に電解質膜を介在させることにより、両金属の特性を活かしつつ、合金化を回避できる利点もある。異種金属としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかと、パラジウムまたはパラジウム合金という組み合わせとすることができる。

40

#### 【0021】

前記水素透過性材料の基材は、異種金属からなる少なくとも2層の水素分離膜層から構成され、該異種金属の接触界面の少なくとも一部に該異種金属同士の拡散を抑制する金属拡散抑制層を備えるものとしても良いし、前記金属拡散抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体、セラミックス、プロトン非伝導性の金属のうち少なくとも1つを含んでいても良い。その作用・効果は第1の電解質膜の場合と同様である。

#### 【0022】

第2の電解質膜において、例えば、基材はバナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの

50

少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成することが好ましい。これらの材料は、水素透過性が高く、比較的安価であるため、低コストで十分な厚みの基材を形成することができる。

#### 【0023】

前記電解質層は固体酸化物で形成されており、前記基材と前記電解質層との界面の少なくとも一部に、前記電解質層中の酸素原子と前記基材との反応を抑制する反応抑制層を備えるものとしても良い。

#### 【0024】

電解質層が固体酸化物である場合、電解質層と基材が接触していると、電解質中の酸素と基材が反応して、基材が酸化物となる。このような電解質膜を燃料電池に用いると、水素透過性が低下するので、燃料電池の起電力は通常より低下する。そこで、反応抑制層を備えることで、酸素と基材の反応を抑制し、起電力の低下を抑制することができる。反応抑制層は、連続に電解質層と基材との接触界面すべてにつけても良いし、非連続につけても良い。非連続的につける場合は、例えば島状であっても良い。

#### 【0025】

前記反応抑制層は、プロトン伝導体、混合導電体、絶縁体のうち少なくとも1つを含むものとしても良い。絶縁体を反応抑制層として用いる場合は、非連続につけることが望ましい。

#### 【0026】

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第1サイトを、その他の元素を主成分とする第2サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物を用いることができる。このとき、前記複合酸化物は、第2サイトの成分に対する第1サイトの成分のモル比が、前記一定の比より小さい混合比で合成された複合酸化物であっても良い。

#### 【0027】

アルカリ金属が、燃料電池におけるカソード・アノードガス中に含まれる $\text{CO}_2$ と反応すると、アルカリ金属炭酸塩を生成する。このアルカリ金属炭酸塩は、燃料電池の導電率の低下、電解質層の崩壊といった深刻な問題を引き起こす。

#### 【0028】

アルカリ金属は、複合酸化物として存在する場合に比べて、アルカリ金属酸化物として存在するほうが、はるかに $\text{CO}_2$ と反応しやすい。

#### 【0029】

本発明では、前記複合酸化物を、第2サイトの成分に対する第1サイトの成分のモル比が、前記一定の比より小さい混合比で合成することで生成することにより、アルカリ金属酸化物を残存させないようにすることができる。従って、アルカリ金属酸化物の生成を抑制することができる。アルカリ金属元素やその他の元素は、それぞれ複合酸化物の第1サイトや第2サイトの主成分であればよく、不純物が混ざっていても良い。複合酸化物としては、例えばペロブスカイトやパイロクロア、スピネルなどがある。第2サイトには、希土類元素（セリウムCe、ジルコニウムZr、イットリウムY、イッテリビウムYb）が用いることができる。

#### 【0030】

前記電解質層の電解質は、アルカリ金属元素を主成分とする第1サイトを、その他の元素を主成分とする第2サイトに対して一定の比で含むと共に、酸素を所定量含む複合酸化物であって、前記複合酸化物は、前記アルカリ金属元素とともに酸化物を形成する第3の元素の酸化物を所定量含んだ状態で合成された複合酸化物であっても良い。

#### 【0031】

第3の元素により、アルカリ金属元素は、アルカリ金属酸化物としてではなく、アルカリ金属と第3の元素を含む酸化物として存在するようになるので、アルカリ金属炭酸塩の発生を抑制することができる。第3の元素としては、チタンTi、マンガンMn、鉄Feなどがある。第3の元素の酸化物は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などである。

10

20

30

40

50

**【0032】**

本発明は、第2の電解質膜を用いた燃料電池として構成してもよい。かかる燃料電池は、第2の電解質膜の一方の面に酸素極、および酸素極に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を配置し、他方の面に水素極、および水素極に水素リッチな燃料ガスを供給する燃料ガス供給部を備えることにより構成される。

**【0033】**

かかる燃料電池において、基材がバナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかである場合には、基材よりも水素極側に電解質層が存在するように配置することが好ましい。こうすることでこれらの材料の水素脆化を抑制することができる。基材の水素極側、酸素極側の双方に電解質が存在しても構わない。

10

**【0034】**

燃料電池においては、電解質層と酸素極との間に、基材および被覆の少なくとも一方が存在する配置とすることが好ましい。つまり、電解質層が酸素極と直接、接触しない配置とすることが好ましい。こうすることによって、無機質の電解質膜が酸素極と直接接触することにより生じる可能性がある短絡を抑制することができる。

**【0035】**

本発明は、電解質膜、燃料電池としての構成の他、電解質膜の製造方法、燃料電池の製造方法として構成してもよい。第1の電解質膜の製造方法は、水分を含んだ含水電解質層を形成する工程と、電解質層の両面に水素透過性材料の緻密膜を形成する工程とを備える製造方法とすることが出来る。第2の電解質膜の製造方法は、緻密な水素透過性材料で形成された基材を準備する工程と、基材の少なくとも一方の面に、無機質の電解質層を成膜する工程とを備える製造方法とすることが出来る。

20

**【0036】**

燃料電池は、更に、これらの電解質膜に酸素極、水素極、酸化ガス供給部、燃料ガス供給部を設ける工程を備えることにより製造することができる。

**【0037】****【発明の実施の形態】****A. 固体高分子膜型：****A1. 固体高分子膜型：**

図1は実施例としての固体高分子膜型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。このセルは、酸素極10、水素極30で電解質膜20を挟んだ構造となっている。酸素極10には、酸化ガスとしての空気を供給するための流路が設けられている。水素極30には、水素リッチな燃料ガスを供給するための流路が設けられている。酸素極10、水素極30は、カーボンなど種々の材料で形成可能である。

30

**【0038】**

電解質膜20は、固体高分子膜で形成された電解質層23の両面を、水素透過性の緻密な金属層が挟んだ多層構造となっている。電解質層23は、例えば、ナフィオン（登録商標）膜などを用いることができる。電解質層23の水素極側の面には、パラジウム（Pd）の緻密層24が設けられている。酸素極側には、バナジウム－ニッケル合金（V-Ni）の緻密層22が設けられている。緻密層22の、酸素極側には、更に、Pdの緻密層21が設けられている。本実施例では、Pdの緻密層21、24の厚さは0.1μm、V-Niの緻密層22の厚さは10μm、電解質層23の厚さは30μmとした。各層の厚さは任意に設定可能である。

40

**【0039】**

電解質層23は、水分を含有している。電解質層23の両面は、上述の通り、緻密層22、24で挟まれているため、電解質層23内の水分が、これらの緻密層22、24を通り抜けて電極、ひいてはセル外に離脱していく可能性は低い。また、電解質層23の周囲（例えば、図中の領域A）をシールすることにより、周囲からの水分の離脱も抑制することができる。本実施例における緻密層22、24および周囲のシールは、電解質層23の水

50

分を保持する保持機構として機能する。

【0040】

発電過程において、水素極30に供給された燃料ガス中の水素は、プロトンとなり、電解質層23を移動し、酸素極10で酸素と結合して水を生成する。電解質層23に含有される水分が、プロトンの移動に寄与する。水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金(Pt)等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、緻密層21、24と酸素極10、水素極30との間に設けることができる。緻密層21、22の間、緻密層22と電解質層23との間、電解質層23と緻密層24との間などに設けるものとしてもよい。

【0041】

図2は実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。この製造工程では、まず、電解質層23を生成する(ステップS10)。次に、この電解質層23の両面に緻密層21、22、24を形成する(ステップS12)。そして、緻密層21、24の両側にそれぞれ電極10、30を取り付ける(ステップS14)。触媒層は、その位置に応じて、いずれかの工程で適宜、形成すればよい。

【0042】

以上で説明した燃料電池によれば、電解質層23の水分を保持することが可能となるため、比較的高温での運転が可能となる。例えば、ナフィオン膜を電解質層23に用いた場合には、約200℃程度での運転が可能である。

【0043】

図3は変形例としての固体高分子膜型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。ケースAは、実施例の構造(図1)に相当する。つまり、電解質層と酸素極との間に、V-Ni-V-NiおよびPdからなる酸素極側緻密層を設け、電解質層と水素極との間に、Pdの水素極側の緻密層を設けた構造である。

【0044】

本実施例の燃料電池は、電解質層の両面に緻密層が設けられていればよく、例えば、ケースBのようにV-Niからなる酸素極側緻密層、およびPdからなる水素極側緻密層を設ける構造としてもよい。また、ケースCのように、酸素極側緻密層および水素極側緻密層ともにPdで構成してもよい。ケースA、Bにおいて、V-Niに代えて、バナジウム(V)を用いてもよい。バナジウム等を酸素極側緻密層に用いたのは、これらの金属が水素脆化しやすいからである。これらの材料を水素極側緻密層に用いることができないことを意味するものではない。図3の変形例も一例に過ぎず、本発明の固体高分子膜型燃料電池には、種々の材料からなる緻密層を適用可能である。

【0045】

実施例の燃料電池において、電解質層23として、固体高分子に限らず、ヘテロポリ酸系の膜、含水βアルミナ系の膜を用いてもよい。これらの材料を用いた場合には、約300℃程度での運転が可能である。

【0046】

A2：金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型：

図4は、金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第1の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。基本的な構成は図1に示した燃料電池と同様であるが、金属拡散抑制層25が、パラジウム(Pd)の緻密層21とバナジウム-ニッケル合金(V-Ni)の緻密層22の境界面に設けられている点で図1とは異なっている。

【0047】

本実施例では、金属拡散抑制層25は、緻密体であり、その厚さは1μmとしたが、厚さは任意に設定可能である。更に、金属拡散抑制層25には、タングステンの酸化物(WO<sub>3</sub>)を用いるものとしたが、これに限らず、プロトン伝導体、混合伝導体、セラミックス、およびこれらの複合材料や傾斜材料を用いても良い。例えば、プロトン伝導体としてはペロブスカイト、パイロクロア、スピネルなどの複合酸化物、混合伝導体としてはMnO

10

20

30

40

50

などがある。

#### 【0048】

図5は、金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第2の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。基本的な構成は図1に示した燃料電池と同様であるが、金属拡散抑制層25が、パラジウム(Pd)の緻密層21とバナジウム-ニッケル合金(V-Ni)の緻密層22の境界面に非連続的に島状に設けられている点で図1とは異なっている。

#### 【0049】

本実施例では、金属拡散抑制層25の厚さは1 $\mu$ mとしたが、厚さは任意に設定可能である。更に、金属拡散抑制層25には、プロトン非導電性の金属であるニッケル(Ni)を用いるものとしたが、これに限らず、プロトン伝導体、混合伝導体、絶縁体、プロトン非導電性の金属、セラミックス、およびこれらの複合材料や傾斜材料を用いても良い。例えば、プロトン伝導体としてはペロブスカイト、パイロクロア、スピネルなどの複合酸化物、混合伝導体としてはMnO<sub>3</sub>、絶縁体としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、プロトン非伝導性の金属としてはCoなどがある。特に絶縁体の場合は、プロトン伝達性がないため、非連続的に島状に設けるほうが有効である。

#### 【0050】

図4や図5に示した、異種金属の境界面に金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池を用いれば、異種金属同士(ここではパラジウム(Pd)とバナジウム-ニッケル合金(V-Ni))の金属相互拡散を抑制し、水素透過性材料の水素透過性能の低下を抑制することができる。

#### 【0051】

B. 固体酸化物型:

B1. 固体酸化物型:

図6は実施例としての固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。このセルは、酸素極10、水素極30で電解質膜40を挟んだ構造となっている。酸素極10、水素極30の構造および材質は、固体高分子膜型と同様である。

#### 【0052】

電解質膜40は、バナジウム(V)で形成された緻密な基材43を中心とする5層構造となっている。基材43の両面には、固体酸化物からなる電解質層42、44の薄膜が成膜されている。電解質層42、44は、BaCeO<sub>3</sub>、SrCeO<sub>3</sub>系のセラミックスプロトン伝導体などを用いることができる。電解質層42、44の外面には、パラジウム(Pd)の被膜41、45が設けられている。本実施例では、Pdの被膜41、45の厚さは0.1 $\mu$ m、電解質層42、44の厚さは1 $\mu$ m、基材43の厚さは40 $\mu$ mとした。各層の厚さは任意に設定可能である。

#### 【0053】

発電過程における水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金(Pt)等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、電解質膜40と酸素極10、水素極30との間に設けることができる。その他、被膜41、45と電解質層42、44との間、電解質層42、44と基材43との間などに設けてもよい。

#### 【0054】

図7は実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。この製造工程では、まず、基材43を生成する(ステップS20)。次に、この基材43の両面に電解質層42、44を成膜する(ステップS22)。電解質層の成膜は、電解質を生成しつつ行なわれるが、電解質の生成方法に関しては後述する。基材43は緻密であるため、電解質層42、44の十分な薄膜化が可能である。成膜は、例えば、物理蒸着、化学蒸着、スパッタリングなど種々の手法を用いることができる。最後に、電解質層42、44の外面にPd膜を成膜し、電極10、30を取り付ける(ステップS44)。触媒層は、その位置に応じて、いずれかの工程で適宜、形成すればよい。

10

20

30

40

50

## 【0055】

以上で説明した燃料電池によれば、緻密な基材43上に成膜することにより電解質層42、44を十分に薄膜化することができる。従って、電解質の膜抵抗を抑制することができ、比較的低温での運転が可能となる。本実施例では、約600℃程度での運転が可能である。電解質層42、44を0.1μm程度にまで薄膜化した場合には、約400℃程度にまで運転温度を低下させることができる。

## 【0056】

図8は変形例としての固体酸化物型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。ケースAは、実施例の構造(図6)に相当する。つまり、緻密なVの基材の両面に電解質層を設け、更にその両面にPdの被膜を設けた構造である。図中では、図示の便宜上、基材と被膜とを区別せず、「基材」と示した。また、説明の便宜上、酸素極側から各層にL1～L5の層名を付した。

10

## 【0057】

本実施例の燃料電池は、緻密な基材上に電解質層が成膜されていればよい。例えば、ケースBのようにL1層にVの基材を形成し、その水素極側に位置するL2層に電解質を成膜してもよい。L1層においてVの酸素極側の面には、Pdの皮膜を形成してもよい。電解質層の水素極側にはL3層としてPdの被膜が形成される。ケースCのように、ケースBにおけるL3層を省略してもよい。ケースB、Cでは、L1層において、PdとVという異種の金属が接触しており、高温時に異種金属同士の拡散による合金化が生じることがある。従って、ケースB、Cは、400℃程度で動作させることが好ましい。かかる温度下では、電解質層の膜抵抗を抑えるため、十分な薄膜化を図ることが好ましく、例えば、0.1μm程度の厚さとするのが好ましい。

20

## 【0058】

ケースDのように、ケースBにおけるL1層を省略してもよい。ただし、一般に固体酸化物電解質層は酸素極との直接接触を避ける方が好ましく、かかる観点から、L1層は省略しない構成が好ましい。

## 【0059】

B2. 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型：

図9は、金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。電解質膜50は、バナジウム(V)で形成された緻密な基材53を中心とする5層構造となっている。基材53の水素極30側の面には、緻密体の金属拡散抑制層54が備えられている。更に金属拡散抑制層54の外面には、パラジウム(Pd)の被膜55が設けられている。

30

## 【0060】

一方、基材53の酸素極10側の面には、緻密体の反応抑制層52が備えられており、更に反応抑制層52の外面には、固体酸化物からなる電解質層51の薄膜が成膜されている。電解質層51には、ペロブスカイトの1つである金属酸化物の $\text{SrCeO}_3$ を用いる。本実施例では、Pdの被膜55の厚さは0.2μm、金属拡散抑制層54の厚さは1μm、反応抑制層52の厚さは0.2μm、電解質層51の厚さは0.1μm、基材53の厚さは40μmとした。各層の厚さは任意に設定可能である。反応抑制層52には、プロトン伝導体や混合伝導体や絶縁体を用いる。

40

## 【0061】

図10は、金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第2の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。図9の固体酸化物燃料電池とは、反応抑制層52と基材53の境界面に、非連続的に島状にパラジウム(Pd)の緻密体56を配している点で異なっている。緻密体56は、水素分子をプロトン等に分解するので、起電力を確保するのに有効である。

## 【0062】

図11は、金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第3の構成を模式的に示す説明図である。燃料電池を構成するセルの断面を示した。

50



## 【0063】

図9の固体酸化物燃料電池とは、電解質層51と基材53の境界面に、連続的にではなく非連続的に島状に反応抑制層52を配し、基材53と被膜55の境界面に、連続的にではなく非連続的に島状に金属拡散抑制層54を配している点で異なる。金属拡散抑制層54の厚さは $1\mu\text{m}$ 、反応抑制層52の厚さは $0.2\mu\text{m}$ であるが、各層の厚さは任意に設定可能である。金属拡散抑制層54や反応抑制層52が絶縁体の場合は、プロトン伝達性がないため、図11のように非連続的に島状に設けるほうが有効である。

## 【0064】

図9～図11に示した固体酸化物型燃料電池では、バナジウム(V)で形成された基材53と、金属酸化物で形成された電解質層51との境界面に反応抑制層52を備えることで、電解質層から酸素が移動してバナジウムと反応し、バナジウムの酸化物層が形成されて燃料電池の起電力が低下することを防ぐことができる。

10

## 【0065】

更に、バナジウム(V)で形成された基材53とパラジウムの被膜55の境界面に金属拡散抑制層54を備えることで、金属相互拡散を抑制し、水素透過性材料の水素透過性能の低下を抑制することができる。

## 【0066】

B3. 電解質の生成方法：

ここから、先述した図7のステップS22における電解質の生成方法について説明する。本実施例では、ペロブスカイト型複合酸化物の電解質の生成方法について説明する。ペロブスカイト型複合酸化物とは、 $\text{ABO}_3$ で一般表記される酸化物である。ここでは、Aサイトがアルカリ金属元素となっているものとする。

20

## 【0067】

図12は、本実施例における1通り目の電解質の生成を示す説明図である。上図は電解質生成前の分子状態を示しており、下図は電解質生成後の分子状態を示している。反応前は、AOのモル濃度は $\text{BO}_2$ のモル濃度より小さく、これらが反応すると、 $\text{ABO}_3$ が生成されて、 $\text{BO}_2$ が残存する。例えば、

$$[\text{AO}] / [\text{BO}_2] = 0.95 \sim 0.99 \quad ([ ] \text{ はモル濃度を表わす})$$

とすることが好ましい。

## 【0068】

図13は、本実施例における2通り目の電解質の生成を示す説明図である。上図は電解質生成前の分子状態を示しており、下図は電解質生成後の分子状態を示している。反応前は、AOと $\text{BO}_2$ 以外に、 $\text{MO}_2$ というAサイトのアルカリ金属と酸化物を形成する酸化物が含まれており、これらが反応すると、 $\text{ABO}_3$ と $\text{AMO}_3$ が生成されて、 $\text{BO}_2$ が残存する。なお、AOのモル濃度は、 $\text{BO}_2$ のモル濃度と $\text{MO}_2$ のモル濃度の和より小さい。例えば、

30

$$[\text{AO}] / ([\text{BO}_2] + [\text{MO}_2]) = 0.95 \sim 0.99 \quad ([ ] \text{ はモル濃度を表わす})$$

が好ましい。

## 【0069】

ここでいうアルカリ金属と酸化物を形成する酸化物 $\text{MO}_2$ としては、例えば $\text{TiO}_2$ や $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ がある。それぞれアルカリ金属Aと反応して $\text{ATiO}_3$ 、 $\text{AMnO}_3$ 、 $\text{AFeO}_3$ という酸化物を生成する。

40

## 【0070】

Bサイトには、例えば希土類元素が用いることができる。希土類元素は、例えばセリウムCe、ジルコニウムZr、イットリウムY、イッテリビウムYbである。

## 【0071】

アルカリ金属の酸化物(AO)は、カソード・アノードガス中に含まれる二酸化炭素 $\text{CO}_2$ と反応して、炭酸塩を生成する。炭酸塩は導電率の低下や電解質層の崩壊を引き起こすので、アルカリ金属の酸化物は電解質生成後単独で存在しないことが望ましいが、図12

50

や図 13 で示した電解質の生成方法によれば、 $AO$ つまりアルカリ金属の酸化物は、電解質生成後は単独で存在しなくなる。

#### 【0072】

本実施例の電解質生成方法は、ペロブスカイト型複合酸化物の電解質に限らず、パイロクロア型複合酸化物 ( $A_2B_2O_7$ )、スピネル型複合酸化物 ( $ABO_4$ ) の電解質にも適用可能である。不純物が入っていてもよく、 $(A_{0.8}B_{0.2})BO_3$  や  $ABCO_x$  等にも適用可能である。

#### 【0073】

以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を採ることができることはいうまでもない。

10

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例としての固体高分子膜型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図 2】 実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。

【図 3】 変形例としての固体高分子膜型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。

【図 4】 金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第 1 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 5】 金属拡散抑制層を備えた固体高分子膜型燃料電池の第 2 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 6】 実施例としての固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図 7】 実施例の燃料電池の製造工程を示す工程図である。

20

【図 8】 変形例としての固体酸化物型燃料電池の層構成一覧を示す説明図である。

【図 9】 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の構成を模式的に示す説明図である。

【図 10】 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第 2 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 11】 金属拡散抑制層と反応抑制層を備えた固体酸化物型燃料電池の第 3 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 12】 本実施例における 1 通り目の電解質の生成を示す説明図である。

【図 13】 本実施例における 2 通り目の電解質の生成を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

30

10…酸素極

20…電解質膜

21…緻密層

22…緻密層

23…電解質層

24…緻密層

25…金属拡散抑制層

30…水素極

40…電解質膜

41…被膜

40

42…電解質層

43…基材

50…電解質膜

51…電解質層

52…反応抑制層

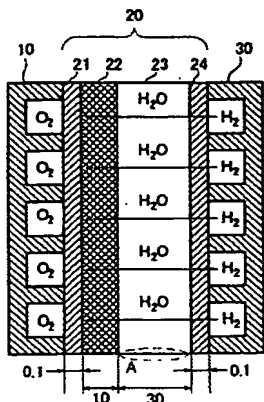
53…基材

54…金属拡散抑制層

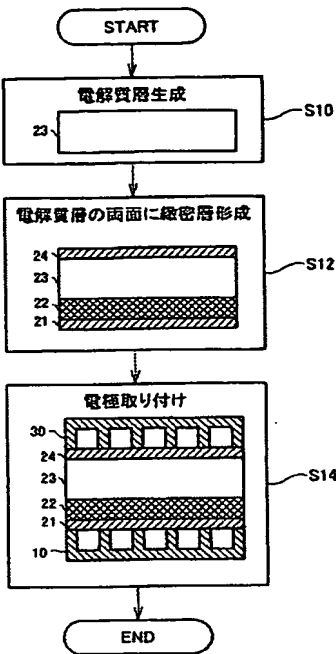
55…被膜

56…緻密体

【図 1】



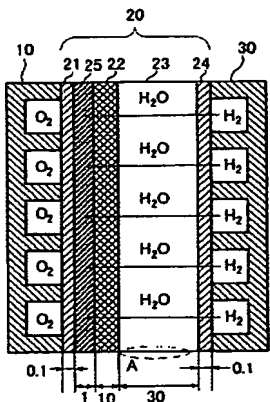
【図 2】



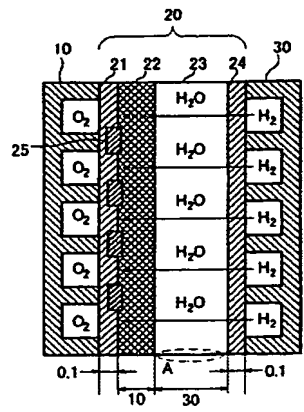
【図 3】

H <sub>2</sub> 極			
水素側 緻密層	Pd	Pd	Pd
	Pd	Pd	Pd
電解質層			
酸素側 緻密層	V-Ni	V-Ni	Pd
	Pd	V-Ni	Pd
O <sub>2</sub> 極			
ケース	A	B	C

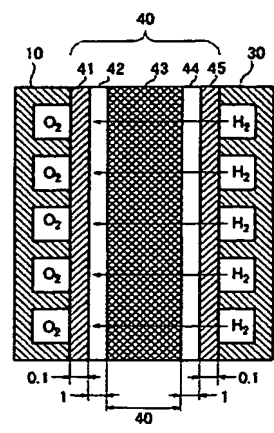
【図 4】



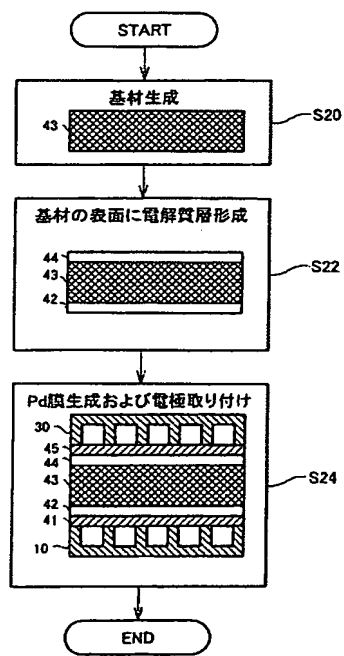
【図 5】



【図 6】



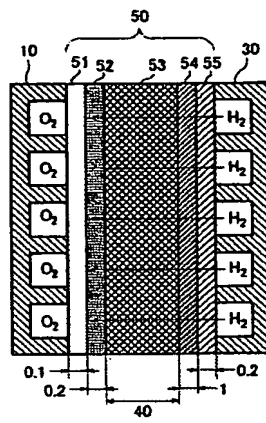
【図 7】



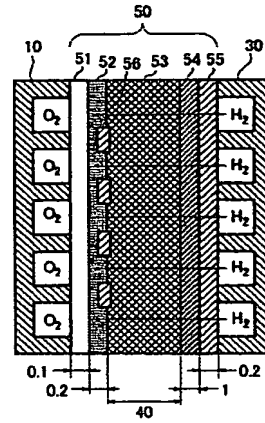
【図 8】

H <sub>2</sub> 極					
L5	基材	Pd	-	-	-
L4	電解質	O	-	-	-
L3	基材	V	Pd	-	Pd
L2	電解質	O	O	O	O
L1	基材	Pd	V	V	-
O <sub>2</sub> 極					
ケース	A	B	C	D	

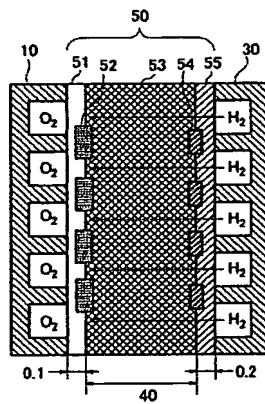
【図 9】



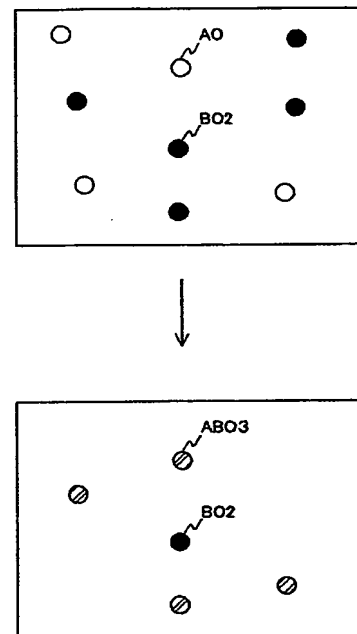
【図 10】



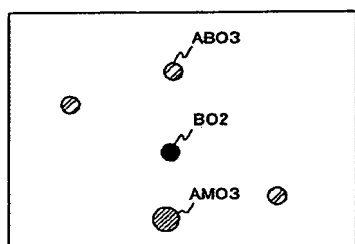
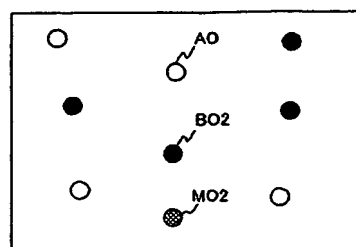
【図 11】



【図 12】



【図 13】



-----  
フロントページの続き

(72)発明者 井口 哲

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 沼田 耕一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5G301 CA18 CD01 CE01

5H026 AA06 BB04 CC03 CX04 EE02 EE08 EE11 EE13 EE18 HH03

HH05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**